

О ЧИСТО ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В ОСНОВНОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

М. Р. Аляев

Недавно Фокс [1] показал, что, несмотря на отсутствие дипольного момента у молекулы метана (точечная группа T_d) в основном электронно-колебательном состоянии, эта молекула вследствие колебательно-вращательного взаимодействия может иметь вращательный спектр дипольных переходов в основном состоянии, причем интенсивность наиболее сильной линии такого спектра при определенных условиях может быть значительно выше интенсивности индуцированного столкновениями вращательного спектра метана. В настоящем сообщении показано, что вследствие эффекта центробежного искажения первого порядка чисто вращательные спектры дипольных переходов в основном состоянии может иметь не только метан [1], но и все неполярные молекулы, принадлежащие к точечным группам D_n , D_{2d} , D_{3h} , S_4 , T и T_d .

Неполярная молекула не имеет вращательного спектра в основном состоянии только в том случае, если при вычислении матричных элементов оператора дипольного момента не учитывается центробежное искажение (или, что то же самое, зависимость дипольного момента от вращательного состояния), так как при этом полный матричный элемент дипольного момента представляется в виде произведения среднего значения дипольного момента по колебательной волновой функции на матричный элемент направляющих косинусов осей движущейся системы координат относительно неподвижной:

$$\begin{aligned} & \langle 0, J, K, \Gamma | \mu_Z | 0, J', K', \Gamma' \rangle = \\ & = \sum_{\alpha} \langle 0 | \mu_{\alpha} | 0 \rangle \langle J, K, \Gamma | \lambda_{Z\alpha} | J', K', \Gamma' \rangle. \quad (1) \end{aligned}$$

Здесь J, K – квантовые числа полного момента количества движения и его z -проекции, Γ – неприводимые представления точечной группы молекулы, μ_Z -оператор Z -проекции дипольного момента в неподвижной системе, μ_{α} ($\alpha = x, y, z$)-оператор α -проекции μ в движущейся системе координат. Так как основное колебательное состояние всех молекул принадлежит к полносимметричному представлению, а не одна из компонент дипольного момента для неполярных молекул не принадлежит к полносимметричному представлению, множитель $\langle 0 | \mu_{\alpha} | 0 \rangle$ в (1) для всех неполярных молекул обращается в нуль. Однако, если вычислить волновые функции в левой части (1) с учетом центробежного искажения, например, методом контакт-

ных преобразований [2], то уже в первом приближении вместо (1) получим :

$$\begin{aligned} & \langle 0, J, K, \Gamma | \mu_z | 0, J', K', \Gamma' \rangle = \\ & = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{\alpha, \beta, \gamma} (I_\alpha^\circ I_\beta^\circ)^{-1} (\sigma_n^{\beta\gamma} / \omega_n^{3/2}) (\partial \mu_\alpha / \partial q_n)_e \times \\ & \times \langle J, K, \Gamma | \lambda_{z\alpha} P_\beta P_\gamma | J', K', \Gamma' \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

где $I_\alpha^\circ, I_\beta^\circ$ — главные моменты инерции, $\sigma_n^{\beta\gamma}$ ($\beta, \gamma = x, y, z$) — первые производные компонент тензора инерции по нормальным координатам, ω_n — частоты колебаний, $(\partial \mu / \partial q_n)_e$ — производные дипольного момента, P_β, P_γ — компоненты момента количества движения. Для того, чтобы матричные элементы (2) для неполярной молекулы были отличны от нуля, должны выполняться два основных условия: 1) молекула должна иметь по крайней мере одну нормальную координату типа симметрии Γ_n , по которой отличны от нуля производные хотя бы одной компоненты тензора инерции и одной компоненты дипольного момента; 2) прямое произведение неприводимых представлений Γ и Γ' должно содержать некоторое неприводимое представление Γ_z , по которому преобразуется μ_z или, что тоже самое [3], произведение T_z компоненты полярного вектора на R_z компоненту аксиального вектора.

С помощью теоретико-групповых методов [3 — 5] можно показать, что первое условие является более жестким, чем второе, и исключает из рассмотрения все неполярные молекулы кроме молекул, принадлежащих к точечным группам $D_n, D_{2d}, D_{3h}, S_4, T$ и T_d . Таким образом, первое условие выполняется только для тех молекул, у которых по крайней мере одно из нормальных колебаний активно как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния.

Можно показать, что для указанных точечных групп выполняется также второе условие. Правила отбора и формулы для интенсивности переходов легко получаются из выражения (2) известными методами и поэтому не приводятся.

Входящие в формулу (2) величины $\sigma_n^{\beta\gamma}$ могут быть вычислены по матричной формуле $\sigma_n^{\beta\gamma} = L^{-1} A^{\beta\gamma}$, где L — матрица форм колебаний, элементы столбцовой матрицы $A^{\beta\gamma}$ зависят от структурных параметров молекулы [2], а величины $(\partial \mu / \partial q_n)_e$ могут быть получены из интенсивности основных инфракрасных полос поглощения.

Оценки в работе [1] для метана и наши оценки для молекулы треххлористого бора показывают, что рассматриваемые здесь спектры могут быть обнаружены в микроволновой и длинноволновой инфракрасной областях спектра.

Подробное содержание работы с результатами численных расчетов, а также вопросы, относящиеся к индуцированным центробежным искажением вращательным спектрам неполярных молекул в

возбужденных колебательных состояниях, будут опубликованы отдельно.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22 октября 1971 г.

Литература

- [1] K. Fox. Phys. Rev. Lett., 27, 233, 1971.
 - [2] М.Р.Алиев. Кандидатская диссертация, ИХФ, 1967.
 - [3] J.T.Hougen. J.Chem. Phys., 37, 1433, 1962.
 - [4] L.Henry, G. Amat. Can. Phys., 14, 1, 1960.
 - [5] Е.Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, 1960.
-